

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-171491

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C25D 5/10

C23C 28/02

C25D 5/26

(21)Application number : 03-345219

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 26.12.1991

(72)Inventor : SETO HIROHISA  
TSUDA TETSUAKI  
YAMAMOTO YASUHIRO  
UCHIDA JUNICHI  
FUKUI KUNIHIRO

(54) DOUBLE LAYER PLATED STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AFTER COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance of steel after coating by constituting lower layer plating and upper layer plating of specified alloy layers.

CONSTITUTION: Lower layer plating is constituted as a Zn or Zn alloy layer and upper layer plating is constituted as a porous Al or Al alloy layer with 0.1 to 10g/m<sup>2</sup> coating weight. In this way the objective double layer plated steel excellent in corrosion resistance after coating as well as corrosion resistance in an uncoating and flawless state and hard to produce the blister of a coating film even if the coating film is flawed after coating can be manufactured.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171491

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 5/10				
C 2 3 C 28/02				
C 2 5 D 5/26	J			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-345219	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成3年(1991)12月26日	(72)発明者	瀬戸 宏久 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72)発明者	津田 哲明 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72)発明者	山本 康博 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗装後耐食性に優れた2層めっき鋼材

(57)【要約】

【構成】 下層めっきがZnまたはZn合金層、上層めっきが付着量 0.1~10 g/m<sup>2</sup>の多孔性AlまたはAl合金層である2層めっき鋼材。

【効果】 未塗装、無傷の状態での耐食性だけでなく、塗装後耐食性にも優れており、塗装後に塗膜に傷が付いても塗膜ふくれを生じにくい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下層めっきがZnまたはZn合金層、上層めっきが付着量  $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の多孔性AlまたはAl合金層であることを特徴とする、塗装後耐食性に優れた2層めっき鋼材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車、建材、家電などの分野に好適な塗膜密着性に優れた2層めっき鋼材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Zn系めっき鋼材を基材とし、その上層にAl系めっきを施した2層めっき鋼材は本発明者らにより先に開発され、特許出願されている（特開昭61-119693号および同61-261496号公報）。これらの2層めっき鋼材は、基材のZn系めっき鋼材よりさらに優れた耐食性を有し、特に未塗装、無傷の状態での耐食性が非常に高い。しかし、さらに詳細に検討した結果、この種の一部の2層めっき鋼材においては、塗膜カット部でふくれが生じ易いことが判明した。

【0003】この塗膜ふくれは、塗膜と上層Al系めっきとの界面ではなく、Al系めっきとZn系めっきとの界面で生じており、外観的には一般的な塗膜ふくれと類似の状況となる。通常、めっき鋼材は塗装して使用されることが多く、このような塗膜ふくれは好ましくない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、未塗装の耐食性のみならず、塗膜密着性や塗装後耐食性にも優れた2層めっき鋼材を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、2層めっきにおける塗膜ふくれの原因について調査した結果、上層Al系めっきの付着量が  $10 \text{ g/m}^2$  以下で、かつ上層のめっき皮膜が多孔性であると、上述した塗膜ふくれが抑制されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】ここに、本発明は、下層めっきがZnまたはZn合金層、上層めっきが付着量  $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の多孔性AlまたはAl合金層であることを特徴とする、塗装後耐食性に優れた2層めっき鋼材を要旨とする。

## 【0007】

【作用】本発明者らの調査によると、塗膜カット部でのふくれは、上層Al系めっきの付着量が  $10 \text{ g/m}^2$  を超えるか、あるいは上層Al系めっきの付着量が  $10 \text{ g/m}^2$  以下であっても、めっき皮膜が緻密なほど生じ易いことが判明した。これは、上層Al系めっきと下層Zn系めっきの溶出速度の差に起因すると考えられる。上層Al系めっきの付着量が  $10 \text{ g/m}^2$  を超える場合や、めっき皮膜が緻密な場合には、得られる2層めっきの腐食電位は単層Al系めっきとほぼ同じ電位を示し（ $-0.7 \text{ V}$ , vs Ag/AgCl）、下層Zn系めっきよりもかなり電位的に貴となる。そのため、

塗膜カット部においてAl系めっきよりもZn系めっきが優先的に溶出し、前述の如く、Al系めっきとZn系めっきの界面でふくれが生じる。これに対して、上層Al系めっきの付着量が  $10 \text{ g/m}^2$  以下で、かつ皮膜が多孔性である場合には、2層めっきの腐食電位は下層Zn系めっきと同等の卑な腐食電位（ $-1.0 \sim -1.1 \text{ V}$ , vs Ag/AgCl）を示し、下層Zn系めっきの優先的な溶出が抑制される。そのため、上記のふくれが防止されると考えられる。

【0008】本発明の2層めっき鋼材の母材は、代表的には冷延鋼板であるが、鋼種および形状のいずれも特に限定されるものではない。炭素鋼、各種合金鋼、ステンレス鋼などを含む任意の鋼種からなる、板材、棒材、線材、管材、型材などの任意の形状の鋼材を母材とする。

【0009】下層はZn系めっき、即ち、Znめっきか、Zn合金めっきである。Zn合金めっきは、鋼に対する犠牲防食能を有するものが好ましい。その例としては、Zn-Fe合金めっき（合金化溶融亜鉛めっきを含む）、Zn-Ni合金めっき、Zn-Co合金めっき、Zn-Mn合金めっき、Zn-Mg合金めっき、Zn-Cr合金めっき、Zn-Al合金めっきなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。Zn合金めっきには、追加の合金元素としてNi、Fe、Mo、Cr、Co、Al、Mgなどの各種の元素を1種もしくは2種以上さらに添加してもよい。また、下層ZnめっきまたはZn合金めっき層は、めっき中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  などの酸化物を共析させた複合めっきとしてもよい。

【0010】下層Zn系めっきの付着量は特に限定されないが、加工性、溶接性などを考慮すれば、有利には  $100 \text{ g/m}^2$  以下、特に  $20 \sim 60 \text{ g/m}^2$  が好ましい。また、Zn系めっきの形成方法についても特に制限はなく、電気めっき法、溶融めっき法、真空蒸着法、イオンプラズマ法などを用いることができる。

【0011】上層はAl系めっき、即ち、Alめっきか、Al合金めっきであり、付着量が  $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の多孔性皮膜とする。上層Al系めっき皮膜の付着量が  $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では、未塗装、無傷での耐食性に劣り、 $10 \text{ g/m}^2$  を超えると、たとえ多孔性皮膜であっても、十分な塗膜密着性、塗装後耐食性は得られない。

【0012】上層の多孔性Al系めっき皮膜の多孔度は、有孔率（単位面積当たりの孔の面積率）で  $0.2 \sim 0.7$  の範囲内が最適である。有孔率や孔径は、SEM（走査型電子顕微鏡）観察などでの測定により直接決定することができる。有孔率が  $0.2$  未満であると、緻密な皮膜と同様に、塗装後耐食性が低下し、塗膜カット部で塗膜ふくれを生じ易くなる。有孔率が  $0.7$  を超えると、未塗装、無傷での耐食性が低下する。また、孔径が小さすぎると、腐食生成物が孔に詰まり、効果が十分に発揮されないため、孔径は  $0.01 \sim 3.0 \text{ mm}$  程度が好ましい。

【0013】Al系めっきの種類としては、上記の条件を

満たす限り特に制限されないが、塗装後耐食性の向上効果を最も効果的に発揮させるには、Al-Mn合金めっき、Al-Cr合金めっき、Al-Mg合金めっきなどのAl合金めっきが好適である。

【0014】上層Al系めっきの形成方法は、熔融塩浴、有機溶媒浴などによる電気めっき法、真空蒸着法、イオンプレーティング法などのドライプロセス法、溶射法など、従来より公知の各種の方法を利用できる。ただし、多孔性皮膜を形成するために、例えば、電気めっき法では電流密度を高くする、めっき液の攪拌を行わないなどの方法を用いる。また、ドライプロセスの場合には、密着性が低下しない範囲で基板温度を低くしたり、造膜速度を大きくするといった手段を採用する。有孔率は、このようなめっき条件の制御によって調整することができる。

【0015】本発明の2層めっき鋼材は、上述した2層めっきを鋼材の少なくとも1面に有していればよい。上記2層めっきを全面に施さない場合、残りの面は非めっき面でも、別のめっき層（例、Zn系めっき単層）を施した面でもよい。

【0016】本発明の2層めっき鋼板に塗装する場合、塗装下地処理として、クロメート処理またはリン酸塩処理などの化成処理を常法により施してもよく、それにより耐食性および/または密着性が一層向上する。

#### 【0017】

##### 【実施例】

(下層Zn系めっき)  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を主成分とするZnめっき浴を基本浴として、必要により合金元素成分を硫酸塩として添加した硫酸塩型めっき浴を用いて、板厚0.8 mmの冷延鋼板にZnまたはZn合金めっきを電気めっき法により施して、各種Zn系めっき鋼板を得た。めっき電流密度は $20 \text{ A/dm}^2$ とし、付着量 $40 \text{ g/m}^2$ のめっき皮膜が形成されるように通電を行った。

【0018】(上層Al系めっき)上で得た各種Zn系めっき鋼板を母材として、下記条件での熔融塩電解法または蒸着めっき法によりAl系めっきを施し、各種有孔率および付着量の上層Al系多孔性めっき皮膜を形成した。上層Al系めっき皮膜の有孔率は、熔融塩電解の場合にはめっき電流密度と液流速の制御によって、蒸着めっきの場合に

は基板温度の制御によって、調整した。

#### 【0019】(1) 熔融塩電解めっき法

基本浴： $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 三元系熔融塩。Al合金めっきの場合には、各合金元素の塩化物を必要量添加。

【0020】浴温： $150 \sim 270^\circ\text{C}$

めっき電流密度： $20 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ （合金元素により変動、例えば、純Alめっきでは $20 \text{ A/dm}^2$ ；Al-Mn、Al-Cr合金めっきでは $60 \text{ A/dm}^2$ ）

極間液流速： $0.4 \sim 0.7 \text{ m/sec}$

#### 10 (2) 蒸着めっき法

前処理：Arスパッター

真空度： $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$

基板温度： $200^\circ\text{C}$ 以下

成膜速度： $10 \mu\text{m/min}$ 以下

蒸着めっきは、抵抗加熱法により、Alと合金化しようとする金属を別々のルツボ内で熔融し、蒸発させて行った。

【0021】得られた2層めっき鋼板を使用して、下記要領でクロメート処理後に電着塗装を行い、塗装後耐食性について調べた。

#### 20 (塗装後耐食性評価試験法)

クロメート処理：日本パーカー製のアルクロム713を使用し、常温浸漬によりクロメート処理した後、水洗乾燥を行った。Cr付着量は $10 \text{ mg/m}^2$ とした。

電着塗装：日本ペイント製UD80を液温 $28^\circ\text{C}$ に保持し、電圧210 Vで通電した後、水洗、焼付（ $175^\circ\text{C}$ ）を行った。焼付後の膜厚は $20 \mu\text{m}$ であった。

【0022】塗装後耐食性は、塗装サンプルに素地鋼に達するカットを入れ、塩水噴霧（ $35^\circ\text{C}$ ）→乾燥（ $50^\circ\text{C}$ ）→湿潤（ $50^\circ\text{C}$ ）を1サイクル（1サイクル24時間）とする複合腐食試験により、100サイクル経過後の腐食深さおよび塗膜のふくれ幅により評価した。

【0023】また、参考として未塗装耐食性をJISに規定された塩水噴霧試験での赤錆発生までの日数として測定した。試験結果を、下層および上層のめっきの詳細と共に、次の表1～表2にまとめて示す。

#### 【0024】

##### 【表1】

No.	下層Zn系めっき			上層Al系めっき				塗装後耐食性評価		未塗装耐食性(日)	備考
	種類	製法	付着量(g/m <sup>2</sup> )	種類	製法	有孔率	付着量(g/m <sup>2</sup> )	塗膜ふくれ幅(mm)	腐食深さ(mm)		
1	純Zn	電気めっき	40	純Al	蒸着めっき	0.8	0.05	10.5	0.8(孔あり)	3	比較例
2	"	"	"	"	"	0.05	15	42.0	0.12	250	"
3	"	"	"	"	"	0.5	15	30.3	0.15	200	"
4	"	"	"	"	"	0.05	20	31.5	0.22	300	"
5	"	"	"	"	溶融塩電解	0.5	0.05	10.6	0.65	10	"
6	"	"	"	"	"	0.1	15	33.0	0.30	300	"
7	"	"	"	"	蒸着めっき	0.6	0.2	5.2	0.20	80	実施例
8	"	"	"	"	"	0.5	0.5	3.1	0.15	150	"
9	"	"	"	"	"	0.4	1.0	3.0	0.15	180	"
10	"	"	"	"	"	0.6	3.0	2.5	0.14	200	"
11	"	"	"	"	"	0.4	7.0	1.5	0.12	200	"
12	"	"	"	"	溶融塩電解	0.6	0.2	1.0	0.22	100	"
13	"	"	"	"	"	0.3	0.5	1.0	0.20	140	"
14	"	"	"	"	"	0.7	2.0	2.0	0.20	170	"
15	"	"	"	"	"	0.5	5.0	2.0	0.17	200	"
16	"	"	"	"	"	0.5	10.0	1.5	0.09	250	"
17	"	"	"	Al-10%Mn	"	0.6	0.05	2.3	0.40	15	比較例
18	"	"	"	"	"	0.4	0.2	2.0	0.10	150	実施例
19	"	"	"	"	"	0.5	1.0	2.0	0.08	200	"
20	"	"	"	"	"	0.3	2.0	1.2	0.08	200	"
21	"	"	"	"	"	0.4	4.0	1.5	0.06	300	"
22	"	"	"	"	"	0.3	8.0	1.0	0.10	350	"
23	"	"	"	Al-30%Mn	"	0.5	0.5	1.5	0.15	200	"
24	"	"	"	"	"	0.3	2.0	1.5	0.12	300	"
25	"	"	"	"	"	0.1	4.0	8.0	0.12	350	"
26	"	"	"	"	"	0.3	4.0	2.0	0.08	350	"
27	"	"	"	"	"	0.7	4.0	1.5	0.09	350	"
28	"	"	"	Al-20%Cr	蒸着めっき	0.3	2.0	3.0	0.15	200	"
29	"	"	"	"	"	0.5	5.0	1.5	0.10	250	"
30	"	"	"	Al-10%Mg	"	0.6	2.0	2.5	0.12	200	"
31	"	"	"	"	"	0.5	6.0	2.0	0.10	250	実施例
32	"	"	"	"	"	0.7	8.0	1.0	0.08	300	"
33	Zn-15%Ni	"	"	純Al	"	0.4	0.3	2.5	0.20	80	"
34	"	"	"	"	"	0.5	1.0	1.5	0.15	150	"
35	"	"	"	"	"	0.5	5.0	1.5	0.10	200	"

No.	下層Zn系めっき			上層Al系めっき				塗装後耐食性評価		未塗装耐食性(日)	備 考
	種 類	製 法	付着量(g/m <sup>2</sup> )	種 類	製 法	有孔率	付着量(g/m <sup>2</sup> )	塗膜ふくれ幅(mm)	腐食深さ(mm)		
36	Zn-15%Ni	電気めっき	40	Al-15%Mg	蒸着めっき	0.4	0.5	1.4	0.12	100	実施例
37	"	"	"	"	"	0.6	2.0	1.2	0.10	200	"
38	"	"	"	"	"	0.5	7.0	1.0	0.08	300	"
39	"	"	"	Al-25%Mn	"	0.7	2.0	1.3	0.10	250	"
40	"	"	"	"	"	0.6	5.0	1.2	0.09	300	"
41	"	"	"	"	"	0.6	10.0	1.0	0.07	350	"
42	Zn-10%Fe	"	"	純Al	溶融法電解	0.5	2.0	1.5	0.08	200	"
43	"	"	"	"	"	0.4	5.0	1.2	0.08	240	"
44	"	"	"	"	"	0.4	15.0	27.0	0.09	300	比較例
45	"	"	"	Al-30%Cr	蒸着めっき	0.4	0.5	2.0	0.15	150	実施例
46	"	"	"	"	"	0.6	4.0	1.2	0.09	250	"
47	"	"	"	"	"	0.3	7.0	1.2	0.10	300	"
48	"	"	"	"	"	0.6	12.0	18.0	0.10	350	比較例
49	In-40%Mn	"	"	純Al	"	0.6	0.5	2.5	0.20	150	実施例
50	"	"	"	"	"	0.7	2.0	2.0	0.15	200	"
51	"	"	"	"	"	0.6	12.0	20.0	0.20	250	比較例
52	Zn-20%Cr	"	"	Al-10%Cr	"	0.5	0.2	2.5	0.20	150	実施例
53	"	"	"	"	"	0.4	4.0	2.0	0.15	250	"
54	"	"	"	"	"	0.6	8.0	1.5	0.09	300	"

## 【0026】

【発明の効果】実施例の結果からもわかるように、本発明による下層Zn系めっき皮膜と上層Al系多孔性めっき皮膜を有する2層めっき鋼材は、上層Al系めっきを付着量0.1~10 g/m<sup>2</sup>の多孔性めっきとすることにより、塗装後耐食性試験において、塗膜ふれ、腐食深さともに非常に微小であり、良好な塗装後耐食性を有する。それによ\*

20\*り、この種の2層めっき鋼材で問題であった、塗膜に傷が付いたときの塗膜ふくれの現象を大幅に軽減することができる。本発明の種類の2層めっき鋼材は、自動車、建材、家電製品などの用途に塗装して使用されることが多く、塗膜ふくれの軽減は製品品質、商品価値の著しい向上につながる。

フロントページの続き

(72)発明者 内田 淳一

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 福井 国博

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内